

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開2001-254021 (P2001-254021A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 254021(P2001 - 254021A)

(43) 【公開日】 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year September 18 day (2001.9.18)

(54) 【発明の名称】 高分子組成物

(54) [Title of Invention] POLYMER COMPOSITION

(51) 【国際特許分類第7版】

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C08L101/00

C08L101/00

C08K 3/34

C08K 3/34

7/00

7/00

9/04

9/04

C08L101/02

C08L101/02

【FI】

[FI]

C08L101/00

C08L101/00

C08K 3/34

C08K 3/34

7/00

7/00

9/04

9/04

C08L101/02

C08L101/02

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 9

[Number of Pages in Document] 9

(21) 【出願番号】 特願2000-67453 (P2000-67453)

(21) [Application Number] Japan Patent Application 2000 - 67453(P2000 - 67453)

(22) 【出願日】 平成12年3月10日 (2000.3.10)

(22) [Application Date] 2000 March 10 day (2000.3.10)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道
41番地の1

(72) 【発明者】

【氏名】 長谷川 直樹

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道
41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 月ヶ瀬 あづさ

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道
41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 臼杵 有光

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道
41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹 (外3名)

【テーマコード(参考)】 4J002

【Fターム(参考)】 4J002 AA001 AC011 AC071 AC081
 AC091 BB061 BB071 BB081 BB241 BC051 BC061 BD041 B
 D101 BE041 BF021 BF031 BG011 BG031 BG041 BG101 BG
 131 BH011 BN151 CC071 CF001 CF101 CF141 CG001 CHO
 01 CH041 CK011 CK021 CK031 CK041 CL001 CM031 CM04
 1 CN011 CN021 CN031 DJ006 DJ036 DJ056 FA016 FB086
 (57) 【要約】

【課題】 溶解度パラメータが9~14(cal/cm³)^{1/2}の中程度の極性を有する高分子と層状粘土鉱物とを含む高分子組成物であって、該層状粘土鉱物が微細に分散された高分子組成物を提供すること。

[Applicant Code] 000003609

[Name] TOYOTA CENTRAL RESEARCH & DEVELOPMENT
LABORATORIES, INC. (DB 69-153-8011)[Address] Aichi Prefecture Aichi-gun Nagakute-cho Oaza Nagak
ute-aza alley 4 1-1

(72) [Inventor]

[Name] Hasegawa Naoki

[Address] Inside of Aichi Prefecture Aichi-gun Nagakute-cho Oa
za Nagakute-aza alley 4 1-1 Toyota Central Research &
Development Laboratories, Inc. (DB 69-153-8011)

(72) [Inventor]

[Name] Tukigase Azusa

[Address] Inside of Aichi Prefecture Aichi-gun Nagakute-cho Oa
za Nagakute-aza alley 4 1-1 Toyota Central Research &
Development Laboratories, Inc. (DB 69-153-8011)

(72) [Inventor]

[Name] Usuki photic

[Address] Inside of Aichi Prefecture Aichi-gun Nagakute-cho Oa
za Nagakute-aza alley 4 1-1 Toyota Central Research &
Development Laboratories, Inc. (DB 69-153-8011)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100088155

[Patent Attorney]

[Name] HASEGAWA, YOSHIKI (3 OTHERS)

[Theme Code (Reference)] 4J002

(57) [Abstract]

[Problem] Being a polymer composition which includes with p
olymer and layered clay mineral where the solubility parameter
has polarity of medium extent of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, offer
polymer composition wherethe said layered clay mineral is
dispersed to fine.

【解決手段】 溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子と、該高分子中に分散された層状粘土鉱物とを含み、前記層状粘土鉱物は、水酸基、メルカブト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物であることを特徴とする高分子組成物。

[Means of Solution] Solubility parameter including with polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} and layered clay mineral which is dispersed in said polymer, aforementioned layered clay mineral has functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, the mercapto group, amide group, and ester group, with organic conversion agent where the number average molecular weight are 800 or below to organic polymer composition which designates that it is a layered clay mineral which is converted as feature.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子と、該高分子中に分散された層状粘土鉱物とを含み、前記層状粘土鉱物は、水酸基、メルカブト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物であることを特徴とする高分子組成物。

[Claim(s)]

【請求項2】 前記高分子が、ニトリル基を含む高分子であることを特徴とする請求項1記載の高分子組成物。

[Claim 1] Solubility parameter including with polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} and layered clay mineral which is dispersed in said polymer, aforementioned layered clay mineral has functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, the mercapto group, amide group, and ester group, with organic conversion agent where the number average molecular weight are 800 or below to organic polymer composition which designates that it is a layered clay mineral which is converted as feature.

【請求項3】 前記有機化剤が、有機オニウム化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子組成物。

[Claim 2] Aforementioned polymer, polymer composition which is stated in Claim 1 which designates that it is a polymer which includes nitrile group as feature.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機化された層状粘土鉱物を含む高分子組成物に関する。

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention relates to organic polymer composition which includes layered clay mineral which is converted.

【0002】

【従来の技術】 高分子の剛性等の物理特性を改良するために、カオリナイトやモンモリロナイト等の層状粘土鉱物を添加することが従来より行われている。層状粘土鉱物を添加する高分子としては様々な化学種のものが用いられているが、高極性の高分子の多くは優れたガスバリア性を有することが期待されるために、近年、高極性の高分子に層状粘土鉱物を添加して、剛性等の物理特性を向上させるとともにガスバリア性をも向上させる研究が進められている。

[0002]

[Prior Art] In order to improve stiffness or other physical property of polymer, adding kaolinite and the montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) or other layered clay mineral is done from until recently. Those of various chemical species are used as polymer which adds layered clay mineral, but as for many of polymer of high polarity because it is expected that it possesses gas barrier property which is superior, recently, adding layered clay mineral to polymer of high polarity, as it improves, research which even the gas barrier property improves is advanced stiffness or other physical property.

【0003】 このような研究分野において用いられる高

[0003] You can list commercial vinyl alcohol copolymer as po

分子としては、市販のビニルアルコール共重合体が挙げられる。ビニルアルコール共重合体は高極性を有しており、ビニルアルコール共重合体の一一種であるポリエチレンビニルアルコールは、特にガスバリア性が優れている高分子として知られている。

【0004】ビニルアルコール共重合体等の高極性の高分子に対して層状粘土鉱物を添加する場合においては、層状粘土鉱物の分散性を向上させることができ非常に困難である。これは、層状粘土鉱物の層間に限定された量の高極性の高分子しか侵入（インターフェレーション）しないためであると考えられている。

【0005】このような分散困難性は、例えば、特開平10-158459号公報に開示された方法により解決可能であることが知られている。すなわち、層状粘土鉱物をビニルアルコール共重合体に混合するにあたり、特定モル%の水酸基を有し、且つ1000以上の数平均分子量を有する有機化剤で層状粘土鉱物を処理することにより、層状粘土鉱物をビニルアルコール共重合体中で微細に分散することが可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平10-158459号公報に開示の方法で得られる組成物の含有成分はすべて高い極性を有しているために、極性がそれほど高くない他の成分を更に添加しようとしても混合が不十分になることが考えられ、得られる配合の多様性の点で限度がある。したがって、多様な配合が可能な中程度の極性の高分子として溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}のものを使用して、層状粘土鉱物の分散性に優れた高分子組成物を得る手法が望まれている。

【0007】本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の中程度の極性を有する高分子と層状粘土鉱物とを含む高分子組成物であって、該層状粘土鉱物が微細に分散された高分子組成物を提供することを目的とする。

【0008】なお、溶解度パラメータ（SP値）は、分子の単位体積あたりの蒸発エネルギーの平方根として定義される値である。高分子は一般に気化しないため蒸発エネルギーからSP値を求めるることは不可能であるが、SP値が既知の溶媒への溶解性や高分子の化学構造についてSP値を計算することができる。このようにして得られる高分子のSP値は、高分子同士または高分子とそ

lymer which is used in this kind of research field. vinyl alcohol copolymer has had high polarity, polyethylene vinyl alcohol which is a one kind of vinyl alcohol copolymer is known as polymer where especially gas barrier property is superior.

[0004] When layered clay mineral is added vis-a-vis polymer of vinyl alcohol copolymer or other high polarity in, dispersibility of layered clay mineral it is very difficult to improve. This is thought that is, because only polymer of high polarity of the quantity which is limited in interlayer of layered clay mineral invasion (intercalation) it does not do.

[0005] It is informed by method which is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-158459 disclosure as for this kind of dispersed difficulty, it is solution that possible. When namely, layered clay mineral is mixed to vinyl alcohol copolymer, it possesses hydroxy group of the specific mole%, layered clay mineral it becomes possible by treating layered clay mineral with organic conversion agent which possesses number average molecular weight of and 1000 or greater, to disperse to fine in vinyl alcohol copolymer.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] But, as for contained component of composition which is acquired to Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-158459 disclosure with the method of disclosure because it has possessed entirely high polarity, furthermore trying to add other component where polarity is not that much high you can think that mixture becomes insufficient, there is a limit in point of diversity of combination which is acquired. Therefore, as polymer of polarity of medium extent whose diverse combination is possible, solubility parameter using those of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, technique which obtains polymer composition which is superior in dispersibility of layered clay mineral is desired.

[0007] As for this invention, considering to problem of this kind of Prior Art, it is something which you can do, being a polymer composition which includes with the polymer and layered clay mineral where solubility parameter has polarity of medium extent of the 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, it designates that it offers polymer composition where said layered clay mineral is dispersed to fine as objective.

[0008] Furthermore, solubility parameter (SP value) is value which is defined as square root of the vaporization energy of per unit volume of molecule. As for polymer because it does not evaporate generally, as for seeking SP value from vaporization energy it is impossible, but SP value the SP value can be calculated on basis of solubility to known solvent and chemical structure of polymer. SP value of polymer which is acquired in

の他の物質との混溶性の良否を判断するための指標となるとともに、高分子の極性の指標にもなる。すなわち、一般に、SP値の近い物質ほど良好に混溶し、SP値の大きな物質ほど極性が高いことが知られている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物を用いることにより、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子中で層状粘土化合物を微細に分散させることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】すなわち、本発明の高分子組成物は、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子と、該高分子中に分散された層状粘土鉱物とを含み、前記層状粘土鉱物は、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物であることを特徴とする。

【0011】本発明においては、数平均分子量が800以下の有機化剤で層状粘土鉱物を有機化するため、有機化剤が層状粘土鉱物の層間に侵入しやすく層状粘土鉱物の層間距離が増大する。また、このようにして層間距離の増大した層状粘土鉱物の極性は、有機化剤が水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有しているために、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子の極性に近いものとなる。したがって、高分子中において層状粘土鉱物が非常に微細に分散する。

【0012】本発明においては、前記高分子がニトリル基を含む高分子であることが好ましい。溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}であってニトリル基を有する高分子は、本発明において用いられる上記有機化剤により有機化された層状粘土鉱物との相溶性に特に優れるために、層状粘土鉱物の分散性がより向上する傾向にある。

this way, as polymer orit becomes index in order to judge quality of compatibility of thepolymer and other substance, becomes also index of polarity of the polymer. namely, generally, about substance where SP value is close it mixeswell, about big substance of SP value it is known that polarity ishigh.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, In order that above-mentioned object is achieved, result of the diligent research, It possessed functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group , mercapto group , amide group , and ester group, it discovered fact that it becomes possible, for solubility parameter to disperse layered clay compound to fine in polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} by using the layered clay mineral which is converted with organic conversion agent where the and number average molecular weight are 800 or below to organic, completed this invention.

[0010] As for polymer composition of namely, this invention, solubility parameter including with polymer of the 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} and layered clay mineral which is dispersed in said polymer, as for the aforementioned layered clay mineral, it possesses functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group , mercapto group , the amide group , and ester group, to organic it designates that it is a layered clay mineral which is converted as feature with organic conversion agent where the and number average molecular weight are 800 or below.

[0011] Regarding to this invention, in order number average molecular weight to organic to convert the layered clay mineral with organic conversion agent of 800 or below, organic conversion agent to invade interlayer spacing of layered clay mineral increases easily in the interlayer of layered clay mineral. In addition, polarity of layered clay mineral which interlayer spacing increases this way because it has possessed functional group of at least one which is chosen, becomes something where solubility parameter is close to polarity of polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} from group where organic conversion agent consists of hydroxy group , mercapto group , amide group , and ester group. Therefore, in polymer, layered clay mineral disperses to fine very.

[0012] Regarding to this invention, it is desirable to be a polymer to which the aforementioned polymer includes nitrile group. solubility parameter being 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, as for polymer which possesses nitrile group, regarding to this invention, to organic because especially it is superior in compatibility of layered clay mineral which is converted, from dispersibility of the layered clay mineral is a tendency which improves depending upon above-mentioned organic conversion agent

【0013】また、本発明においては、前記有機化剤が有機オニウム化合物であることが好ましい。上記のような官能基と分子量を有する有機オニウム化合物は、層状粘土鉱物との反応性に優れるため、層状粘土鉱物の有機化が容易となり、また、有機化された層状粘土鉱物の安定性も向上する。更に、このような有機オニウム化合物で有機化された層状粘土鉱物は、高分子のインターパーリングが生じやすいために、層状粘土鉱物がより微細に分散される傾向にある。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態についてさらに詳細に説明する。

【0015】本発明の高分子組成物は、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子と、該高分子中に分散された層状粘土鉱物とを含み、前記層状粘土鉱物は、水酸基、メルカブト基、アミド基、およびエスチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物であることを特徴とするものである。

【0016】本発明において、高分子の溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}であるとは、Fedorsの方法により計算される溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}(18.4～28.7(MJ/m³)^{1/2})であることを意味する。Fedorsの方法とは、高分子の化学構造を構成する原子団それぞれの蒸発エネルギーをΔe_i、モル体積をΔv_iとしたときに、下記式(1)により計算されるδの値を溶解度パラメータとするものである。

【0017】

【数1】

$$\delta = \left[\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i} \right]^{1/2} \quad \cdots (1)$$

【0018】この計算手法の具体例については、例えば、コーティング時報No.193, p.9-11(1993)「溶解性パラメータの算出」を参照することができる。また、蒸発エネルギーをΔe_iおよびモル体積を

which is used.

[0013] In addition, regarding to this invention, it is desirable for the aforementioned organic conversion agent to be organic onium compound. As described above as for organic onium compound which possesses functional group and the molecular weight, because it is superior in reactivity of layered clay mineral, organic conversion of layered clay mineral becomes easy, in addition, to organic also the stability of layered clay mineral which is converted improves. Furthermore, with this kind of organic onium compound to organic as for layered clay mineral which is converted, intercalation of polymer easily to occur and damage from layered clay mineral is a tendency which is dispersed to fine.

[0014]

[Embodiment of Invention] Furthermore you explain in detail below, concerning preferred embodiment of this invention.

[0015] As for polymer composition of this invention, solubility parameter including with polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} and layered clay mineral which is dispersed in said polymer, aforementioned layered clay mineral has functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, the mercapto group, amide group, and ester group, to organic it is something which designates that it is a layered clay mineral which is converted as feature with the organic conversion agent where and number average molecular weight are 800 or below.

[0016] Regarding to this invention, solubility parameter of polymer is 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} with means fact that solubility parameter which is calculated by method of the Fedors is 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}(18.4 to 28.7(MJ / m³)^{1/2}). method of Fedors when atom group respective vaporization energy which forms the chemical structure of polymer designating e_i and mole volume as v_i, is something which designates value of which is calculated by below-mentioned Formula (1) as solubility parameter.

[0017]

[Mathematical Formula 1]

[0018] Concerning embodiment of this computation technique, for example Coating Jijo No.193,p.9 - 11(1993) "Calculation of solubility parameter" can be referred to. In addition, same Coating Jijo or R.F. Fedors, Polymer Engineering and

Δv_i に関しては、同コーティング時報または R. F. F edors, Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974) を参照することができる。

【0019】本発明においては、高分子の溶解度パラメータの値は $9 \sim 13 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ($18.4 \sim 26.6 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$) であることがより好ましく、 $9 \sim 12 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ($18.4 \sim 24.6 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$) であることが更に好ましい。高分子の溶解度パラメータは、 $9 \sim 10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ($18.4 \sim 20.5 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$) であることが特に好ましい。

【0020】このような溶解度パラメータを有する高分子としては、極性基を側鎖に有する高分子、極性結合を主鎖に有する高分子、およびこれらの高分子の組み合わせ等が挙げられる。

【0021】側鎖に極性基を有する高分子は、1又は2種以上の極性基を側鎖に含むものであればよく、例えば、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、水添アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のニトリル基を側鎖に有する高分子；フェノール樹脂等の水酸基を側鎖に有する化合物；ポリアクリルアミド等のアミド基を側鎖に有する高分子；ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エチレーン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレーン-酢酸ビニル共重合体等のエステル基を側鎖に有する高分子；ポリビニルエーテル等のエーテル基を側鎖に有する高分子；ステレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレーン-アクリル酸共重合体等のカルボキシル基を側鎖に有する高分子；塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有高分子等が挙げられる。

【0022】主鎖に極性結合を有する高分子は、1又は2種以上の極性結合を主鎖に有するものであればよく、例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリチオエ斯特、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリスルフィド、ポリイミダゾール、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素等が挙げられる。また、2種以上の極性結合を主鎖に有するものとしては、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリエ斯特系ポリウレタン、エーテル系ポリエ斯特等が挙げられる。

【0023】更に、上述の高分子の架橋物や加硫物も使用可能であり、その例としては、クロロブレンゴム、二トリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ステレンブタジ

Science (0032-3888, PYESA), 14, 147 (1974) can be referred to vaporization energy the Δv_i and mole volume in regard to vi.

[0019] Regarding to this invention, as for value of solubility parameter of polymer it is more desirable to be a 9 to $13(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (18.4 to $26.6(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$), furthermore it is desirable to be a 9 to $12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (18.4 to $24.6(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$). As for solubility parameter of polymer, especially it is desirable to be a 9 to $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (18.4 to $20.5(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$).

[0020] You can list polymer, possess polar bond in main chain polymer, and the combination etc of these polymer which possess polar group in the side chain as polymer which possesses this kind of solubility parameter.

[0021] If polymer which possesses polar group in side chain should have been something which includes polar group of 1 or 2 kind or more in side chain, the for example acrylonitrile-styrene copolymer, acrylonitrile - butadiene - styrene copolymer, acrylonitrile - butadiene copolymer, hydrogenation acrylonitrile -butadiene copolymer, acrylonitrile - (meth) acrylic acid ester copolymer or other nitrile group in side chain possesses polymer ; compound which possesses phenolic resin or other hydroxy group in side chain; polymer which possesses poly acrylamide or other amide group in side chain; polymer which possesses poly(meth)acrylate ester, the ethylene - (meth)acrylic acid ester copolymer, polyvinyl acetate and ethylene - vinyl acetate copolymer or other ester group in side chain; polymer which possesses poly vinyl ether or other ether group in side chain; polymer which possesses styrene-maleic anhydride copolymer, the acrylic acid-(meth)acrylic acid ester copolymer and ethylene - acrylic acid copolymer or other carboxyl group in side chain; you can list chlorinated polypropylene, the polyvinyl chloride and poly vinylidene chloride or other halogen atom-containing polymer etc.

[0022] If polymer which possesses polar bond in main chain should have been something which possesses polar bond of 1 or 2 kind or more in main chain, the for example polyamide, polyimide, polyester, poly thioester, polyether, poly thioether, the polysulfide, poly imidazole, polysulfone, polycarbonate, polyurethane and polyurea etc can list. In addition, you can list polyamideimide, polyether sulfone, polyether ketone, polyetherimide, the polyether type polyurethane, polyester polyurethane and ether polyester etc as possesses polar bond of the 2 kinds or more in main chain.

[0023] Furthermore, also crosslinked product and vulcanized product of above-mentioned polymer are usable, chloroprene rubber, nitrile rubber, epichlorohydrin rubber, styrene

エンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、天然ゴム等のゴム状高分子を挙げることができる。

【0024】本発明においては、上述の高分子のうちニトリル基を含む高分子を用いることが好ましい。これは、ニトリル基を含む高分子が、本発明で用いられる有機化剤で有機化された層状粘土鉱物との相溶性に特に優れるため、層状粘土鉱物の分散性がより向上するからである。

【0025】ニトリル基を含む高分子としては、ガスバリア性や強度等が特に優れた高分子組成物が得られるところから、アクリロニトリルーブタジエン共重合体及び水添アクリロニトリルーブタジエン共重合体を用いることが好ましい。

【0026】また、ニトリル基を含む高分子におけるニトリル基含有量は、5～75重量%であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましい。ニトリル基含有量が5重量%未満である場合は、得られる高分子組成物のガスバリア性等の物性が不十分となる傾向にあり、ニトリル基含有量が75重量%を超す場合は、高分子の粘度が高くなる傾向にあり、層状粘土鉱物の分散のために長時間の攪拌や高いせん断力が必要となることがある。

【0027】本発明において使用される高分子の分子量は、数平均分子量として、000～10,000,000であることが好ましい。数平均分子量が5,000未満である場合は、得られる高分子組成物の力学特性が劣る傾向にあり、一方、10,000,000を超す場合は、層状粘土鉱物の分散が困難になる傾向にある。

【0028】本発明においては上述の高分子に対して、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機化剤により有機化された層状粘土鉱物を添加する。

【0029】層状粘土鉱物としては、例えば、カオリナイト、ハロサイト等のカオリナイト族；モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、マイカ等のスマクタイト族；バーミキュライト族等の層状粘土鉱物が挙げられる。層状粘土鉱物は天然物由来のものでも、天然物の処理品でも、膨潤性のフッ素化マイカのように合成品でもよい。上記の層状粘土鉱物は単独で用いてもよく2種類以上を組み合わせて用いてもよい。なお

butadiene rubber, acrylic rubber and acrylonitrile - butadiene rubber, natural rubber or other rubbery polymer can be listed as example.

[0024] Regarding to this invention, it is desirable to use polymer which includes inside nitrile group of above-mentioned polymer. As for this, polymer which includes nitrile group, because with the organic conversion agent which is used with this invention to organics especially it is superior in compatibility of layered clay mineral which is converted, because from dispersibility of layered clay mineral improves.

[0025] From fact that polymer composition where gas barrier property and strength etc especially are superior as polymer which includes nitrile group, is acquired, acrylonitrile - butadiene copolymer and using hydrogenation acrylonitrile - butadiene copolymer are desirable.

[0026] In addition, as for nitrile group-containing quantity in polymer which includes the nitrile group, it is desirable to be a 5 to 75 wt%, it is more desirable to be a 10 to 50 wt%. When nitrile group-containing quantity is under 5 wt%, there is a tendency where gas barrier property or other property of polymer composition which is acquired becomes insufficient, when the nitrile group-containing quantity crosses over 75 wt%, there is a tendency where the viscosity of polymer becomes high, churning of lengthy and there are times when high shear force becomes necessary for dispersing layered clay mineral.

[0027] Regarding to this invention, as for molecular weight of polymer which is used, it is desirable to be a 5,000 to 10,000,000 as number average molecular weight. When number average molecular weight is under 5,000, there is a tendency where the dynamic property of polymer composition which is acquired is inferior, when on one hand, 10,000,000 is crossed over, there is a tendency where dispersion of the layered clay mineral becomes difficult.

[0028] Regarding to this invention, it possesses functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, mercapto group, the amide group, and ester group, vis-a-vis above-mentioned polymer, to organic it adds layered clay mineral which is converted with organic conversion agent where and number-average molecular weight are 800 or below.

[0029] As layered clay mineral, for example kaolinite (DANA 71.1.1.2) and halloysite (DANA 71.1.1.4) or other kaolinite family; montmorillonite (DANA 71.3.1a.2), beidellite (DANA 71.3.1a.1), the saponite (DANA 71.3.1b.2), hectorite (DANA 71.3.1b.4) and mica or other smectite family; you can list vermiculite family or other layered clay mineral, layered clay mineral with those of naturally derived and with processed article of natural product and like fluorination mica of

、全陽イオン交換容量は10～300meq／100gであることが好ましく、50～200meq／100gであることがより好ましい。

【0030】本発明において有機化とは、有機物を上記の層状粘土鉱物の表面及び／又は層間に物理的、化学的方法により吸着及び／又は結合させることを意味する。また、有機化剤とはこのような吸着及び／又は結合が可能な有機物をいい、溶媒中でイオンを生じる極性基を有する有機化合物が通常用いられる。

【0031】本発明において、層状粘土鉱物と有機化剤との反応比率については制限はないが、層状粘土鉱物の全陽イオン交換容量の100%が有機化剤で有機化されることが好ましい。

【0032】本発明において用いられる有機化剤は、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下のものであればよく特に制限はないが、層状粘土鉱物との反応性に優れる等の観点から、上記の官能基および分子量を有する有機オニウム化合物であることが好ましい。本発明においては、有機化剤が有する官能基として水酸基を用いることが好ましく、有機化剤の数平均分子量としては、50～800であることが好ましい。数平均分子量は50～600であることがより好ましく、50～500であることが特に好ましい。

【0033】有機オニウム化合物としては、有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物、有機ピリジニウム化合物、有機スルホニウム化合物等が挙げられ、なかでも、生じる有機オニウムイオンの反応性が良好なことから、有機アンモニウム化合物及び有機ホスホニウム化合物を用いることがより好ましい。

【0034】上記の有機オニウム化合物における孤立電子対を有する原子（例えば、有機アンモニウム化合物においては窒素原子）に結合する有機基の炭素数は特に制限されないが、最長鎖の有機基の炭素数は6～30であることが好ましく、10～30であることがより好ましい。最長鎖の炭素数が6未満である場合は、層状粘土鉱物の有機化の効果が不十分になる傾向にあり、30を超

swellable is good with synthetic product. Above-mentioned layered clay mineral it is possible to use using even when combining 2 kinds or more well with alone. Furthermore , as for all cation exchange capacity it is desirable to be a 10 to 300 meq/100g, it is more desirable to be a 50 to 200 meq/100g.

[0030] Regarding to this invention, organic conversion, organic substance adsorption and/or it means fact that it connects in surface and/or interlayer of the above-mentioned layered clay mineral with physical and chemical method. In addition, organic conversion agent calls organic substance where this kind of adsorption and/or connection is possible, usually, it can use the organic compound which possesses polar group which causes ion in the solvent.

[0031] Regarding to this invention, there is not restriction concerning reaction ratio of layered clay mineral and organic conversion agent. 100% of all cation exchange capacity of layered clay mineral being organic conversion agent, the to organic it is desirable to be converted.

[0032] Regarding to this invention, if organic conversion agent which is used has functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, mercapto group, amide group, and ester group and the number-average molecular weight are something of 800 or below, there is no especially restriction well. From other viewpoint which is superior in reactivity of layered clay mineral, it is desirable to be an above-mentioned functional group and a organic onium compound which possesses the molecular weight. Regarding to this invention, it is desirable to use hydroxy group, as functional group which organic conversion agent has, it is desirable to be a 50 to 800 as the number-average molecular weight of organic conversion agent. As for number-average molecular weight it is more desirable to be a 50 to 600, especially it is desirable to be a 50 to 500.

[0033] As organic onium compound, you can list organic ammonium compound, organic phosphonium compound, organic pyridinium compound and the organic sulfonium compound etc, it occurs from fact that reactivity of organic onium ion which is satisfactory, it is more desirable even among them to use organic ammonium compound and organic phosphonium compound.

[0034] Carbon number of organic group which is connected to a atom (Regarding for example organic ammonium compound nitrogen atom) which possesses lone electron pair in above-mentioned organic onium compound especially is not restricted. As for carbon number of organic group of longest chain it is desirable to be a 6 to 30, it is more desirable to be a 10 to 30. When carbon number of longest chain is under 6, there is a

す場合は高分子中における層状粘土鉱物の分散が不十分になる傾向にある。また、上記の有機オニウム化合物における孤立電子対を有する原子に結合する有機基の数は1以上、結合が許される最大数以下である。

【0035】なお、この有機基は、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有している必要がある。また、数平均分子量が800以下でなければならない。ここで、有機オニウム化合物の数平均分子量とは、有機オニウム化合物から生じる有機オニウムイオン（対イオンを含まない有機オニウムイオン）の数平均分子量を意味する。これは、有機オニウム化合物を用いた場合においては、層状粘土鉱物中の無機イオンが有機オニウム化合物から生じた有機オニウムイオンで置換されることにより層状粘土鉱物が有機化されるからである。

【0036】本発明において有機化剤として用いられる有機アンモニウム化合物としては、水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有する、第一級、第二級、第三級及び第四級の有機アンモニウム化合物がいずれも使用できる。この有機アンモニウム化合物中の有機基は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれであってもよい。

【0037】第一級有機アンモニウム化合物としては、例えば、ヒドロキシアルキルアンモニウム塩、ヒドロキシアリールアンモニウム塩、ヒドロキシアラルキルアンモニウム塩、メルカプトアルキルアンモニウム塩、メルカプトアリールアンモニウム塩、メルカプトラルキルアンモニウム塩等が挙げられる。なお、これらのアンモニウム塩における、水酸基の数、メルカプト基の数は1でも2以上であってもよい。また、これらのアンモニウム塩の窒素原子に結合した最長鎖の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0038】ヒドロキシアルキルアンモニウム塩としては、ヒドロキシヘキシルアンモニウム塩、ヒドロキシオクチルアンモニウム塩、ヒドロキシデシルアンモニウム塩、ヒドロキシドデシルアンモニウム塩、ヒドロキシテトラデシルアンモニウム塩、ヒドロキシヘキサデシルアンモニウム塩、ヒドロキシオクタデシルアンモニウム塩等を挙げることができ、メルカプトアルキルアンモニウム塩としては、メルカプトヘキシルアンモニウム塩、メルカプトオクチルアンモニウム塩、メルカプトデシルア

tendency where effect of organic conversion of layered clay mineral becomes insufficient, when the 30 is crossed over, there is a tendency where dispersion of the layered clay mineral in polymer becomes insufficient. In addition, quantity of organic group which is connected to atom which possesses lone electron pair in above-mentioned organic onium compound is below the quantity of maximum where 1 or more and connection are permitted.

[0035] Furthermore, this organic group has necessity to have possessed functional group of at least one which is chosen from group which consists of the hydroxy group, mercapto group, amide group, and ester group. In addition, number-average molecular weight must be 800 or below. Here, number-average molecular weight of organic onium compound, number-average molecular weight of organic onium ion (counterion is not included organic onium ion) which it occurs from organic onium compound is meant. Because as for this, when organic onium compound is used in, layered clay mineral to organic is converted by being substituted with organic onium ion which inorganic ion in the layered clay mineral occurs from organic onium compound.

[0036] Regarding to this invention, it possesses functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, mercapto group, the amide group, and ester group as organic ammonium compound which is used as organic conversion agent, in each case can use organic ammonium compound of primary, the secondary, tertiary and quaternary. organic group in this organic ammonium compound, may be whichever of aliphatic, cycloaliphatic and the aromatic.

[0037] As primary organic ammonium compound, you can list for example hydroxylalkyl ammonium salt, hydroxy aryl ammonium salt, hydroxy aralkyl ammonium salt, mercapto alkyl ammonium salt, the mercapto aryl ammonium salt and mercapto aralkyl ammonium salt etc. Furthermore, in these ammonium salt, quantity of number of hydroxyls and the mercapto group may be 2 or more even with 1. In addition, as for carbon number of organic group of longest chain which is connected to nitrogen atom of these ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0038] As hydroxylalkyl ammonium salt, it can list hydroxy hexyl ammonium salt, hydroxy octyl ammonium salt, hydroxy decyl ammonium salt, hydroxide decyl ammonium salt, the hydroxy tetradecyl ammonium salt, hydroxy hexadecyl ammonium salt and hydroxy octadecyl ammonium salt, etc as mercapto alkyl ammonium salt, mercapto hexyl ammonium salt, the mercapto octyl ammonium salt, mercapto decyl ammonium salt, mercapto dodecyl ammonium salt, mercapto tetradecyl ammonium salt, mercapto hexadecyl ammonium

ンモニウム塩、メルカブトドデシルアンモニウム塩、メルカブトテトラデシルアンモニウム塩、メルカブトヘキサデシルアンモニウム塩、メルカブトオクタデシルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0039】第一級有機アンモニウム化合物としては、アミド基を有する有機基が結合した第一級有機アンモニウム塩、エステル基を有する有機基が結合した第一級有機アンモニウム塩を用いることもできる。このような第一級有機アンモニウム塩の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0040】第二級有機アンモニウム化合物としては、ヒドロキシアルキルアルキルアンモニウム塩、ヒドロキシアルキルアリールアンモニウム塩、ヒドロキシアルキラルキルアンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアルキル）アンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアリール）アンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアラルキル）アンモニウム塩等のアンモニウム塩、該アンモニウム塩の水酸基がメルカブト基に置き換わった構造のアンモニウム塩等が挙げられる。なお、これらのアンモニウム塩における、水酸基の数、メルカブト基の数は1でも2以上であってもよい。また、これらのアンモニウム塩の窒素原子に結合した最長鎖の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0041】このような化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルデシルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルドデシルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルオクタデシルアンモニウム塩、ビス（ヒドロキシオクタデシル）アンモニウム塩、メルカブトエチルデシルアンモニウム塩、メルカブトエチルドデシルアンモニウム塩、ビス（メルカブトオクタデシル）アンモニウム塩等が挙げられる。

【0042】第二級有機アンモニウム化合物としては、アミド基を有する有機基が結合した第二級有機アンモニウム塩、エステル基を有する有機基が結合した第二級有機アンモニウム塩を用いることもできる。このような第二級有機アンモニウム塩の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0043】第三級有機アンモニウム化合物としては、ヒドロキシアルキルジアルキルアンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアルキル）アルキルアンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアリール）アルキルアンモニウム塩、ビス（ヒドロキシアラルキル）アルキルアンモニウム塩、トリス（ヒドロキシアルキル）アンモニウム塩、トリス（ヒドロキシアリール）アンモニウム塩、トリス（ヒドロキシアラルキル）アンモニウム塩等のアンモニウム塩、該アンモニウム塩の水酸基がメルカブト基に置き換わった構造のアンモニウム塩等が挙げられる。なお、これらの

salt and mercapto octadecyl ammonium salt etc it can list.

[0039] As primary organic ammonium compound, it is possible also to use primary organic ammonium salt which organic group which possesses primary organic ammonium salt and ester group which organic group which possesses amide group connects connects. As for carbon number of organic group of this kind of primary organic ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0040] As secondary organic ammonium compound, you can list hydroxyalkyl alkyl ammonium salt, hydroxyalkyl aryl ammonium salt, hydroxyalkyl aralkyl ammonium salt, bis (hydroxyalkyl) ammonium salt, the bis (hydroxy aryl) ammonium salt, bis (hydroxy aralkyl) ammonium salt or other ammonium salt and ammonium salt etc of structure where hydroxy group of the said ammonium salt is displaced in mercapto group. Furthermore, in these ammonium salt, quantity of number of hydroxyls and the mercapto group may be 2 or more even with 1. In addition, as for carbon number of organic group of longest chain which is connected to nitrogen atom of these ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0041] As this kind of compound, you can list for example hydroxyethyl decyl ammonium salt, hydroxyethyl dodecyl ammonium salt, hydroxyethyl octadecyl ammonium salt, the bis (hydroxy octadecyl) ammonium salt, mercapto ethyl decyl ammonium salt, mercapto ethyl dodecyl ammonium salt, mercapto ethyl octadecyl ammonium salt and bis (mercapto octadecyl) ammonium salt etc.

[0042] As secondary organic ammonium compound, it is possible also to use secondary organic ammonium salt which organic group which possesses secondary organic ammonium salt and ester group which organic group which possesses amide group connects connects. As for carbon number of organic group of this kind of secondary organic ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0043] As tertiary organic ammonium compound, you can list hydroxyalkyl dialkyl ammonium salt, bis (hydroxyalkyl) alkyl ammonium salt, bis (hydroxy aryl) alkyl ammonium salt, bis (hydroxy aralkyl) alkyl ammonium salt, the tris (hydroxyalkyl) ammonium salt, tris (hydroxy aryl) ammonium salt, tris (hydroxy aralkyl) ammonium salt or other ammonium salt and ammonium salt etc of structure where the hydroxy group of the said ammonium salt is displaced in mercapto group. Furthermore, in these ammonium salt, quantity of number of hydroxyls and the mercapto group may

アンモニウム塩における、水酸基の数、メルカプト基の数は1でも2以上であってもよい。また、これらのアンモニウム塩の窒素原子に結合した最長鎖の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0044】このようなアンモニウム塩のうち水酸基を有するものとしては、ヒドロキシエチルジオクチルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルジデシルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルジドデシルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルジオクタデシルアンモニウム塩、ヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシメチル)ドデシルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシエチル)オクタデシルアンモニウム塩等が挙げられる。

【〇〇四五】第三級有機アンモニウム化合物としては、アミド基を有する有機基が結合した第三級有機アンモニウム塩、エステル基を有する有機基が結合した第三級有機アンモニウム塩を用いることもできる。このような第三級有機アンモニウム塩の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0046】第四級有機アンモニウム化合物としては、ヒドロキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアルキル)ジアルキルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアルキル)ジアリールアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアルキル)ジアラルキルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアリール)ジアルキルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシアラルキル)ジアルキルアンモニウム塩、トリス(ヒドロキシアルキル)アルキルアンモニウム塩、トリス(ヒドロキシアリール)アルキルアンモニウム塩、トリス(ヒドロキシアラルキル)アルキルアンモニウム塩、テトラキス(ヒドロキシアルキル)アンモニウム塩等のアンモニウム塩、該アンモニウム塩の水酸基がメルカブト基に置き換わった構造のアンモニウム塩が挙げられる。なお、これらのアンモニウム塩における、水酸基の数、メルカブト基の数は1でも2以上であってもよい。また、これらのアンモニウム塩の窒素原子に結合した有機基の最長鎖の炭素数は6～30であることが好ましい。

be 2 or more even with 1. In addition, as for carbon number of organic group of longest chain which is connected to nitrogen atom of these ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0044] You can list hydroxyethyl dioctyl ammonium salt , hydroxyethyl di decyl ammonium salt , hydroxyethyl di dodecyl ammonium salt , hydroxyethyl dioctadecyl ammonium salt , hydroxyethyl methyl octadecyl ammonium salt ,the bis (hydroxymethyl) dodecyl ammonium salt and bis (hydroxyethyl) octadecyl ammonium salt etc as possesses inside hydroxy group of this kindof ammonium salt.

[0045] As tertiary organic ammonium compound, it is possible also to use tertiary organic ammonium salt which organic group which possesses tertiary organic ammonium salt and ester group which organic group which possesses amide group connects connects. As for carbon number of organic group of this kind of tertiary organic ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0046] As quaternary organic ammonium compound, you can list ammonium salt of structure where hydroxy group of the hydroxylalkyl trialkyl ammonium salt , bis (hydroxylalkyl) dialkyl ammonium salt , bis (hydroxylalkyl) diaryl ammonium salt , bis (hydroxylalkyl) di aralkyl ammonium salt , bis (hydroxyl aryl) dialkyl ammonium salt , bis (hydroxyl aralkyl) dialkyl ammonium salt , the tris (hydroxylalkyl) alkyl ammonium salt , tris (hydroxyl aryl) alkyl ammonium salt , tris (hydroxyl aralkyl) alkyl ammonium salt , tetrakis (hydroxylalkyl) ammonium salt or other ammonium salt and said ammonium salt is displaced in the mercapto group. Furthermore , in these ammonium salt , quantity of number of hydroxyls and the mercapto group may be 2 or more even with 1. In addition, as for carbon number of longest chain of organic group which is connected to nitrogen atom of these ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0047] You can list hydroxyethyl trioctyl ammonium salt , hydroxyethyl tridecyl ammonium salt , hydroxyethyl tri octadecyl ammonium salt , bis (hydroxyethyl) dioctyl ammonium salt , bis (hydroxyethyl) di decyl ammonium salt , the bis (hydroxyethyl) dioctadecyl ammonium salt , bis (hydroxymethyl) methyl octyl ammonium salt , bis (hydroxyethyl) methyl octyl ammonium salt , bis (hydroxymethyl) methyl octadecyl ammonium salt , bis (hydroxyethyl) methyl octadecyl ammonium salt , bis (hydroxymethyl) ethyl octadecyl ammonium salt , the bis (hydroxyethyl) ethyl octadecyl ammonium salt , tris (hydroxyethyl) octadecyl ammonium salt and tetrakis

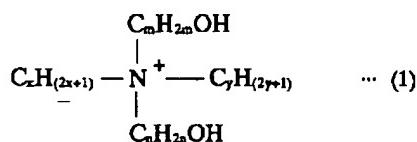
ル) エチルオクタデシルアンモニウム塩、ビス(ヒドロキシエチル)エチルオクタデシルアンモニウム塩、トリス(ヒドロキシエチル)オクタデシルアンモニウム塩、テトラキス(ヒドロキシオクタデシル)アンモニウム塩等が挙げられる。

【0048】第四級有機アンモニウム化合物としては、アミド基を有する有機基が結合した第四級有機アンモニウム塩、エステル基を有する有機基が結合した第四級有機アンモニウム塩を用いることもできる。このような第四級有機アンモニウム塩の有機基の炭素数は6～30であることが好ましい。

【0049】本発明において用いられる有機化剤は、下記一般式(1)の構造を有するアンモニウムイオンを含む化合物であることが特に好ましい。

【0050】

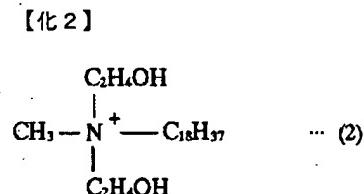
【化1】



(式中、m、n、xは同一でも異なっていてもよく1～5の整数を表す。yは6～30の整数を表す)

【0051】一般式(1)で表されるアンモニウムイオンの中でも、下記式(2)で表されるアンモニウムイオン(ビス(ヒドロキシエチル)メチルオクタデシルアンモニウムイオン)を含む化合物を用いることが好ましい。

【0052】



【0053】上述した有機化剤を用いる層状粘土鉱物の有機化は、例えば、本出願人による特許第2627194号公報に開示されている方法により行うことができる。すなわち、層状粘土鉱物中のナトリウムイオン等の無機イオンを、上記の有機オニウム化合物から生じる有機オニウムイオン(例えば、有機アンモニウム化合物にお

(hydroxy octadecyl) ammonium salt etc as possesses inside hydroxy group of this kind of ammonium salt.

[0048] As quaternary organic ammonium compound, it is possible also to use quaternary organic ammonium salt which organic group which possesses quaternary organic ammonium salt and ester group which organic group which possesses amide group connects connects. As for carbon number of organic group of this kind of quaternary organic ammonium salt it is desirable to be a 6 to 30.

[0049] Regarding to this invention, as for organic conversion agent which is used, especially it is desirable to be a compound which includes the ammonium ion which possesses construction of below-mentioned General Formula (1).

[0050]

[Chemical Formula 1]

(In Formula, m, n and x display integer of the identical or different 1 to 5. y displays integer of 6 to 30.)

[0051] It is desirable even in ammonium ion which is displayed with General Formula (1) to use compound which includes ammonium ion (bis(hydroxyethyl) methyl octadecyl ammonium ion) which is displayed with the below-mentioned Formula (2).

[0052]

[Chemical Formula 2]

[0053] Can convert layered clay mineral which uses organic conversion agent which the description above is done organic, to do with method which is disclosed in Patent No. 2627194 disclosure due to main applicant of for example. It is possible to do with organic onium ion (Regarding for example organic ammonium compound organic ammonium ion) which

いては有機アンモニウムイオン)によりイオン交換することにより行うことができる。

[0054] 有機オニウム化合物として有機アンモニウム化合物を用いる場合においては、例えば、次のような方法により有機化を行うことができる。すなわち、層状粘土鉱物が塊状の場合は、まずこれをボールミル等により粉碎し粉体化する。次いで、ミキサー等を用いてこの粉体を水中に分散させ層状粘土鉱物の水分散物を得る。これとは別に、水酸基、メルカブト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有し、且つ数平均分子量が800以下である有機アンモニウム化合物の水溶液を調製する。この水溶液を上記層状粘土鉱物の水分散物に加え混合することにより、層状粘土鉱物中の無機イオンが有機アンモニウム化合物から生じた有機アンモニウムイオンによりイオン交換される。そして、この混合物から水を除去することにより有機化された層状粘土鉱物を得ることができる。有機アンモニウム化合物や層状粘土鉱物の分散媒体としては、水以外にもメタノール、エタノール、プロパンオール、イソプロパノール、エチレングリコール、これらの混合物及びこれらと水の混合物等も使用することが可能である。

[0055] 本発明の高分子組成物の製造方法は特に制限されない。例えば、上述した高分子と有機化された層状粘土鉱物とを、水や有機溶剤等の溶媒に分散若しくは溶解させた後、溶媒を除去することにより得ることができる。

[0056] また、高分子と有機化された層状粘土鉱物とを、当該高分子の融点若しくは軟化点以上に加熱して混合することにより得ることもできる。加熱時には、せん断力を加え有機化された層状粘土鉱物を均一に分散させることができが好ましく、加熱しつつせん断力を加える手段としては押出機を用いることが好ましい。この際、有機溶媒、オイル等を添加することができ、層状粘土鉱物の分散後あるいは分散過程において、高分子の架橋及び又は加硫を行ってもよい。

[0057] 上記の方法以外にも、例えば、溶解度パラメータが9~14(cal/cm³)^{1/2}の高分子となるべきモノマーに有機化された層状粘土鉱物を加え、有機化された層状粘土鉱物の存在下で当該モノマーの重合を行い、高分子組成物を得ることが可能である。また、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ尿素等のように2以上の成分を混合し反応させることにより高分子が生成するような場合は、反応前の2以上の成分の少なくとも1つに予め有機化された層状粘土鉱物を添加しておくことにより、高

causes the sodium ion or other inorganic ion in namely, layered clay mineral, from above-mentioned organic onium compound by ion exchange.

[0054] When organic ammonium compound is used as organic onium compound in, it is possible to convert organic with for example next kind of method. Case namely, layered clay mineral is bulk, first this powder fragment it does with the ball mill and etc powdering does. Next, dispersing this powder to underwater making use of mixer, etc you obtain aqueous dispersion of layered clay mineral. Separately from this, it possesses functional group of at least one which is chosen from group which consists of hydroxy group, mercapto group, the amide group, and ester group, it manufactures aqueous solution of organic ammonium compound where the and number-average molecular weight are 800 or below. Ion exchange it is done by organic ammonium ion which inorganic ion in layered clay mineral occurs from organic ammonium compound by mixing this aqueous solution in addition to aqueous dispersion of the above-mentioned layered clay mineral. To organic layered clay mineral which is converted can be acquired and, by removing water from this blend. As dispersion medium of organic ammonium compound and layered clay mineral, being possible in addition to the water methanol, ethanol, propanol, isopropanol, ethylene glycol, these blend and these and blend etc of water to use, it is

[0055] Manufacturing method of polymer composition of this invention especially is not restricted. It can acquire polymer which for example description above is done and the to organic layered clay mineral which is converted, after dispersing or melting by removing solvent in water and organic solvent or other solvent.

[0056] In addition, polymer and to organic layered clay mineral which is converted, heating to melting point or softening point or higher of this said polymer, it can also obtain by mixing. When heating to organic it is desirable including shear force to disperse layered clay mineral which is converted to uniform while heating, it is desirable to use extruder, as means which adds shear force. In this case, organic solvent, oil etc it is possible, to add, it is possible to vulcanize polymer crosslinking and/or after dispersing layered clay mineral or in the dispersion step.

[0057] In addition to above-mentioned method, it is possible to organically polymerize this said monomer under existing of layered clay mineral which is converted to organic is converted including layered clay mineral which in monomer where the for example solubility parameter should become polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, to obtain polymer composition. In addition, polyurethane, polyester and polyurea or other way polymer forms by mixing component of 2 or more and reacts is, kind of when, also it is possible to obtain

分子組成物を得ることも可能である。

[0058] 本発明においては、上記の高分子と有機化された層状粘土鉱物の混合比は、前者100重量部に対して後者が好ましくは0.1～200重量部であり、より好ましくは0.1～30重量部であり、特に好ましくは0.5～10重量部である。層状粘土鉱物の重量部が0.1重量部未満である場合は、得られる高分子組成物の強度やガスバリア性等が十分でなくなる傾向にあり、他方、200重量部を超す場合は、高分子が連続層を形成できなくなる傾向にあり、高分子組成物の強度等が低下し、また粘度が高くなり加工性が損なわれる傾向にある。

[0059] なお、本発明においては、高分子組成物の特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、難燃剤、酸化防止剤、耐候剤、離型剤、可塑剤、強化剤等を加えることができる。

[0060] 本発明においては、上述したような有機化剤で有機化された層状粘土鉱物を用いるために、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子が、層状粘土鉱物の層間にインターラーレーションすることが容易となる。したがって、層状粘土鉱物の層間距離が増大するが、このときの層間距離は、インターラーレーションが生じる前の層間距離よりも10オングストローム以上広がることが好ましく、30オングストローム以上広がることがより好ましい。層間距離は、100オングストローム以上広がることが更に好ましく、層状粘土鉱物の規則的な層構造が消失する程度にまで層間距離が広がることが最も好ましい。

[0061] なお、層間距離は、X線回折により測定することが可能であり、層間距離が増大したことはX線回折パターンにおいて、より小さい回折角度領域にピークが生じることにより確認でき、また、層構造の規則性が失われていることは、ピークが明瞭でなくなることやピークが現れなくなることから確認することが可能である。

[0062] 以上説明したように、本発明においては、数平均分子量が800以下の有機化剤で層状粘土鉱物を有機化するため、有機化剤が層状粘土鉱物の層間に侵入しやすく層状粘土鉱物の層間距離が増大する。また、有機化剤が水酸基、メルカプト基、アミド基、およびエステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基

polymer composition, by adding layered clay mineral which to organicis converted to at least one of component of 2 or more before reactingbeforehand.

[0058] Regarding to this invention, above-mentioned polymer and to organic asfor proportion of layered clay mineral which is converted, the latter is preferably 0.1 to 200 parts by weightvis-a-vis former 100 parts by weight, is more preferably 0.1 to 30 parts by weight, is particularly preferably 0.5 to 10 parts by weight. When parts by weight of layered clay mineral is under 0.1 parts by weight, strengthand gas barrier property etc of polymer composition which is acquired there is a tendencywhich becomes not to be a fully, when other and 200 parts by weight arecrossed over, polymer cannot form continuous layer and there is a tendencywhich becomes, strength etc of polymer composition decreases, in addition theviscosity becomes high and is a tendency where fabricability is impaired.

[0059] Furthermore, regarding to this invention, if it does not impair characteristicof polymer composition largely, it is possible to add pigment, heat stabilizer, the fire retardant, antioxidant, antiweathering agent, mold release, plasticizer and reinforcement etc,in

[0060] Regarding to this invention, with organic conversion age nt a above-mentioned way to organic in order to use layered clay mineral which isconverted, solubility parameter polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, intercalation doing becomeseasy in interlayer of layered clay mineral. Therefore, interlayer spacing of layered clay mineral increases, but as for interlayer spacing ofthis time, before intercalation occurs, 10 Angstroms or more spreading is desirablein comparison with interlayer spacing , 30 Angstroms or more it is more desirable tospread. As for interlayer spacing, 100 Angstroms or more furthermore it is desirable to spread, itis most desirable to extent where regular layered structure of layered clay mineral disappearsfor interlayer spacing to spread.

[0061] Furthermore, As for interlayer spacing, it is possible, to measure due to X-ray diffraction be ableto verify that interlayer spacing increases due to fact that peakoccurs in a smaller diffraction angle region in X-ray diffraction pattern, in addition, as for regularityof layered structure being lost, peak it is possible to verify from thefact that it becomes not to be clear and fact that peak stopsappearing.

[0062] As above explained, regarding to this invention, in order number average molecular weight toorganic to convert layered clay mineral with organic conversion agent of the800 or below, organic conversion agent to invade interlayer spacing of layered clay mineralincreases easily in interlayer of layered clay mineral. In addition, because it has possessed functional

を有しているために、層間距離の増大した層状粘土鉱物の極性を、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の高分子の極性に近づけることができ、高分子の層状粘土鉱物へのインターカレーションが容易となる。したがって、高分子中において層状粘土鉱物が非常に微細に分散する。そのために、本発明の高分子組成物は、強度やガスバリア性等の特性が向上し、高い強度やガスバリア性が要求される分野で好適に使用可能となる。

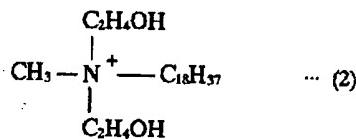
【0063】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0064】(実施例1) ナトリウムモンモリロナイト(クニミネ工業社製層状粘土鉱物、商品名：クニピアF、全陽イオン交換容量119meq/100g)80gを80°Cの水5000mlに分散させた。次いで、下記式(2)で表されるアンモニウムイオンを含む化合物(有機化剤)、サポーネGL-2218-Br(日本ファインケミカル社製、数平均分子量：372.6)50gを80°Cの水2000mlに溶解し、この溶液を先のモンモリロナイト分散液中に加えたところ沈殿物を得た。この沈殿物を濾過し80°Cの水で3回洗浄した後に、凍結乾燥することにより有機化モンモリロナイト(これを、以下C18(OH)-Mtと呼ぶ)を得た。

【0065】

【化3】



【0066】C18(OH)-Mtと、アクリロニトリルの含有量が17%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製、Nipol DN401)とを、ミルを用いて80°Cで混合し、高分子組成物を得た。なお、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体とC18(OH)-Mtとの混合比は、前者100重量部に対して後者10重量部であった。

group of at least one which is chosen, polarity of layered clay mineral which interlayer spacing increases, solubility parameter can bring close to polarity of polymer of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2} from group where organic conversion agent consists of hydroxy group, mercapto group, the amide group, and ester group, intercalation to layered clay mineral of polymer becomes easy. Therefore, in polymer, layered clay mineral disperses to fine very. Because of that, as for polymer composition of this invention, strength and the gas barrier property or other characteristic improve, become usable ideally with field where high strength and gas barrier property are required.

[0063]

[Working Example(s)] Furthermore you explain in detail below, concerning preferred Working Example of the this invention, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

[0064] (Working Example 1) Sodium montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) (Kunimine Industries Co. Ltd. (DB 69-063-2427) supplied layered clay mineral and tradename : Kunipia F, all cation exchange capacity 119 meq/100g) 80g was dispersed to water 5000 ml of 80 °C. Next, compound which includes ammonium ion which is displayed with the below-mentioned Formula (2) (organic conversion agent), Saponine GL-2218-Br (Japan fine chemical supplied and number average molecular weight : 372.6) 50g was melted in the water 2000 ml of 80 °C, when this solution is added in montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) dispersion a head precipitate was acquired. This precipitate was filtered and thrice after washing with water of the 80 °C, organically modified montmorillonite (This, C18(OH)-Mt below it calls) was acquired by lyophilizing doing.

[0065]

[Chemical Formula 3]

[0066] C18(OH)-Mt and content of acrylonitrile it mixed with 80 °C acrylonitrile-butadiene copolymer of 17% (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) supplied and Nipol DN401) with, making use of Sodium fragile, acquired the polymer composition. Furthermore, proportion of acrylonitrile-butadiene copolymer and C18(OH)-Mt was the latter 10 parts by weight vis-a-vis former 100 parts by weight.

【0067】(比較例1) ナトリウムモンモリロナイト(クニミネ工業社製層状粘土鉱物、商品名:クニピアF、全陽イオン交換容量119 meq/100g)80gを80°Cの水5000mlに分散させた。オクタデシルアミン31.1g、濃塩酸9.5mlを80°Cの水2000mlに溶解し、この溶液を先のモンモリロナイト分散液中に加えたところ沈殿物を得た。この沈殿物を濾過し80°Cの水で3回洗浄した後に、凍結乾燥することにより有機化モンモリロナイト(これを、以下C18-Mtと呼ぶ)を得た。C18-Mtと、アクリロニトリルの含有量が17%のアクリロニトリルーブタジエン共重合体(日本ゼオン社製、Nipol DN401)とを、ミルを用いて80°Cで混合し、高分子組成物を得た。なお、アクリロニトリルーブタジエン共重合体とC18-Mtとの混合比は、前者100重量部に対して後者10重量部であった。

【0068】(比較例2) アクリル酸メチル(20mol%)、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(70mol%)、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(10mol%)とを共重合し数平均分子量が1550の重合体を得た。ナトリウムモンモリロナイト(クニミネ工業社製層状粘土鉱物、商品名:クニピアF、全陽イオン交換容量119 meq/100g)80gを80°Cの水5000mlに分散させた。上記の重合体60g、濃塩酸12mlを80°Cの水2000mlに溶解し、この溶液を先のモンモリロナイト分散液中に加えたところ沈殿物を得た。この沈殿物を濾過し80°Cの水で3回洗浄し、余剰の有機化剤(上記重合体の塩酸塩)を除去した後に、凍結乾燥することにより有機化モンモリロナイトを得た。この有機化モンモリロナイトと、アクリロニトリルの含有量が17%のアクリロニトリルーブタジエン共重合体(日本ゼオン社製、Nipol DN401)とを、ミルを用いて80°Cで混合し、高分子組成物を得た。なお、アクリロニトリルーブタジエン共重合体と有機化モンモリロナイトとの混合比は、前者100重量部に対して後者10重量部であった。

【0069】実施例1、及び比較例1~2において得られた高分子組成物を用いてX線回折を行った。得られたX線回折パターンを図1~図3に示す。図1におけるピークはブロードであり、実施例1においては、アクリロニトリルーブタジエン共重合体中で層状粘土鉱物が単層で分散しており、層状粘土鉱物の分散性が非常に良好であることがわかった。一方、図2には明瞭なピークが現れており、比較例1においては、アクリロニトリルーブタジエン共重合体中で層状粘土鉱物は分散しているも

[0067] (Comparative Example 1) Sodium montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) (Kunimine Industries Co. Ltd. (DB 69-063-2427) supplied layered clay mineral and tradename : Kunipia F , all cation exchange capacity 119 meq/100g) 80g was dispersed to water 5000 ml of 80 °C. octadecyl amine 31.1g and concentrated hydrochloric acid 9.5 ml were melted in water 2000 ml of 80 °C, when this solution is added in montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) dispersion ahead precipitate was acquired. This precipitate was filtered and thrice after washing with water of the 80 °C, organically modified montmorillonite (This, C18 - Mt below it calls) was acquired by lyophilizing doing. C18 - Mt and content of acrylonitrile it mixed with 80 °C acrylonitrile- butadiene copolymer of 17 % (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) supplied and Nipol DN401) with, making use of Sodium fragile, acquired the polymer composition. Furthermore , proportion of acrylonitrile - butadiene copolymer and C18 - Mt was the latter 10 parts by weight vis-a-vis former 100 parts by weight.

[0068] (Comparative Example 2) It copolymerized with methyl acrylate (20 mol%), 2-hydroxyethyl acrylate (70 mol%) and acrylic acid 2-(dimethylamino) ethyl (10 mol%) and number average molecular weight acquired polymer of 1550. sodium montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) (Kunimine Industries Co. Ltd. (DB 69-063-2427) supplied layered clay mineral and tradename : Kunipia F , all cation exchange capacity 119 meq/100g) 80g was dispersed to water 5000 ml of 80 °C. Above-mentioned polymer 60g, concentrated hydrochloric acid 12 ml was melted in water 2000 ml of the 80 °C, when this solution is added in montmorillonite (DANA 71.3.1a.2) dispersion ahead precipitate was acquired. It filtered this precipitate and thrice washed with water of the 80 °C, after removing excess organic conversion agent (hydrochloride of above-mentioned polymer), it acquired the organically modified montmorillonite by lyophilizing doing. This organically modified montmorillonite and content of acrylonitrile it mixed with 80 °C theacrylonitrile - butadiene copolymer of 17 % (Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) supplied and Nipol DN401) with, making use of Sodium fragile, acquired the polymer composition. Furthermore , proportion of acrylonitrile - butadiene copolymer and organically modified montmorillonite was the latter 10 parts by weight vis-a-vis former 100 parts by weight.

[0069] X-ray diffraction was done making use of polymer composition which is acquired in the Working Example 1, and Comparative Example 1 to 2. X-ray diffraction pattern which is acquired is shown in Figure 1 to Figure 3. peak in Figure 1 it was a broad, in acrylonitrile - butadiene copolymer layered clay mineral had dispersed with monolayer regarding Working Example 1, it understood that the dispersivity of layered clay mineral is very satisfactory. On one hand, distinct peak had appeared in Figure 2 , as for layered clay mineral although it is

の、層状粘土鉱物はある程度の層構造を有しており、実施例1のものに比べて分散性は劣ることがわかった。比較例2においては、図3のX線回折パターンからわかるように、アクリロニトリループタジエン共重合体中で層状粘土鉱物は明瞭な層構造を維持したままであり、層状粘土鉱物に対してアクリロニトリループタジエン共重合体のインターラーニングが生じていないか、生じていてもごく僅かである。したがって、比較例2の分散性は実施例1のものに比べてかなり劣っていることがわかった。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、溶解度パラメータが9～14(cal/cm³)^{1/2}の中程度の極性を有する高分子と層状粘土鉱物とを含む高分子組成物であって、該層状粘土鉱物が微細に分散された高分子組成物を提供することが可能となる。

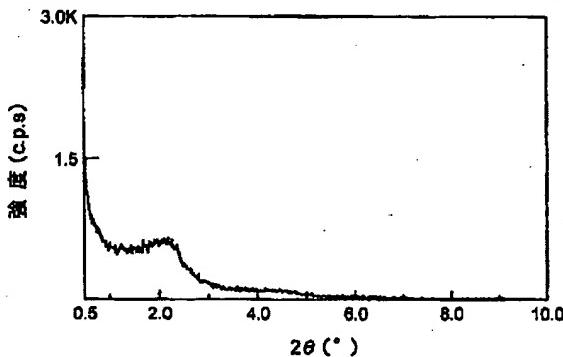
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において得られた高分子組成物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】比較例1において得られた高分子組成物のX線回折パターンを示す図である。

【図3】比較例2において得られた高分子組成物のX線回折パターンを示す図である。

【図1】



dispersed, as for layered clay mineral we had possessed layered structure of certain extent in acrylonitrile - butadiene copolymer regarding Comparative Example 1, as for the dispersivity it understood in comparison with those of Working Example 1 that it is inferior. Regarding Comparative Example 2, as understood from X-ray diffraction pattern of Figure 3, the layered clay mineral it continues to maintain distinct layered structure in acrylonitrile - butadiene copolymer, the intercalation of acrylonitrile - butadiene copolymer does not occur vis-a-vis layered clay mineral, occurs and extremely, it is little. Therefore, as for dispersivity of Comparative Example 2, it understood that it is inferior quite in comparison with those of Working Example 1.

[0070]

[Effects of the Invention] As above explained, according to this invention, being a polymer composition which includes with polymer and layered clay mineral where solubility parameter has polarity of the medium extent of 9 to 14(cal/cm³)^{1/2}, it becomes possible to offer polymer composition where the said layered clay mineral is dispersed to fine.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

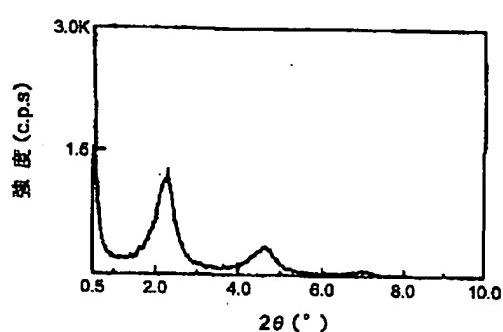
[Figure 1] It is a figure which shows X-ray diffraction pattern of polymer composition which is acquired in the Working Example 1.

[Figure 2] It is a figure which shows X-ray diffraction pattern of polymer composition which is acquired in the Comparative Example 1.

[Figure 3] It is a figure which shows X-ray diffraction pattern of polymer composition which is acquired in the Comparative Example 2.

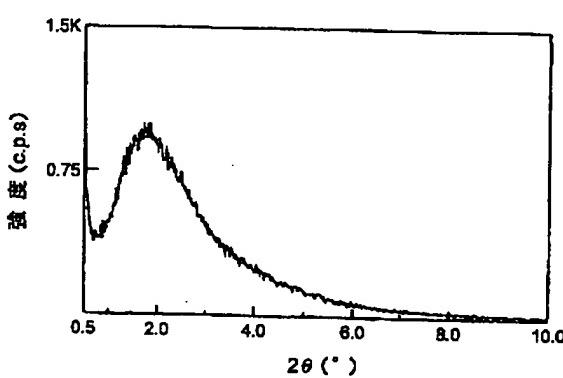
[Figure 1]

【図 2】



[Figure 2]

【図 3】



[Figure 3]

